

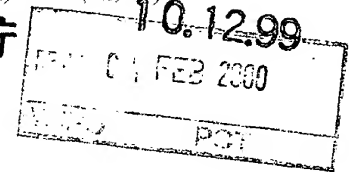
PCT/JP 99/06986

JP 99/6986  
4

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/838468

10.12.99



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年12月11日

出願番号  
Application Number:

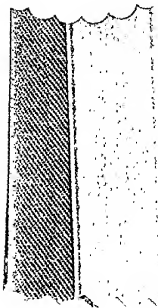
平成10年特許願第353328号

出願人  
Applicant(s):

積水化成品工業株式会社



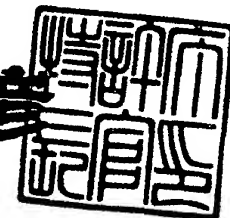
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094665

【書類名】 特許願

【整理番号】 103523

【提出日】 平成10年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/16

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子およびその成形品

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 奈良県天理市富堂町 1 5 6 - 1 1

    【氏名】 平井 孝明

【発明者】

    【住所又は居所】 奈良県生駒市俵口町 4 2 3 - 2 0

    【氏名】 藤島 稔

【発明者】

    【住所又は居所】 奈良県奈良市芝辻町 1 - 5 - 7

    【氏名】 上野 裕之

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3

    【氏名】 松村 英保

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市中小森町 6 5 9 - 1 5

    【氏名】 森岡 郁雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000002440

    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号

    【氏名又は名称】 積水化成成品工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子およびその成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶化ピーク温度が 130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂粒子であって、その結晶化度が 1～8%であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 2】

結晶化ピーク温度が 130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機等での高圧溶融下、発泡剤と混合して発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡後に切断した熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡粒子であって、その結晶化度が 1～8%であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 3】

熱可塑性ポリエステル系樹脂が結晶化ピーク温度 130℃未満の熱可塑性ポリエステル系樹脂と結晶化ピーク温度 130℃以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂とを混合し、エステル交換させてアロイ化させ、結晶化ピーク温度を 130℃～180℃の範囲に調整してあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 4】

熱可塑性ポリエステル系樹脂が結晶化ピーク温度 130℃未満の熱可塑性ポリエステル系樹脂と非晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂とを混合し、エステル交換させてアロイ化させ、結晶化ピーク温度を 130℃～180℃の範囲に調整してあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 5】

予備発泡粒子を型内発泡成形して得た最大曲げ強度時のたわみ量が 2～25 mmであることを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形品。

## 【請求項 6】

請求項 1～4 の何れかに記載の予備発泡粒子を型内発泡成形して得た、融着率が 40%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は発泡成形時の発泡融着性に優れた熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子とその成形体に関し、特に融着率や機械的強度を向上させた熱可塑性ポリエステル系樹脂成形品とこのような成形品を得るための熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル系樹脂は、ポリスチレンやポリエチレンには見られない優れた性質を持っている。すなわち、剛性が大きく、形状安定性がよく、耐薬品性などにも優れている。したがって、ポリスチレンやポリエチレンと同様に熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、耐熱性、断熱性、緩衝性などに優れた熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体をつくろうと企図された。

## 【0003】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を作る方法の 1 つとして、樹脂に発泡剤を含浸させる工程（含浸）、発泡剤を含浸させた樹脂を加熱して発泡させ予備発泡粒子とする工程（一次発泡）、予備発泡粒子を金型に充填して加熱膨張させ発泡成形体とする工程（二次発泡成形）を経て行う方法がある。

また、一般的な熱可塑性ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸に二価アルコールを反応させて得られる高分子量の鎖状ポリエステルであった。また、実際に使用されていたのは、ジカルボン酸は、主にテレフタル酸であり、他方、二価アルコールとしては、主にエチレングリコールやブチレングリコールを使用したポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂といった結晶化ピーク温度 130℃未満のものがほとんどであった。

## 【0004】

これらの熱可塑性ポリエステル系樹脂はガスバリア性に優れるため、発泡剤を含浸するのに長時間を要する。よって、この方法では時間、コスト及び手間がかかるという問題点があった。例えば、特開昭51-50365号公報には、高融点ポリエステルの湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形物に、該ポリエステルに対して非溶媒または難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物について記載され、この潜在発泡性成形物を可塑化温度以上に加熱することによって、極めて高な発泡体を得たことが記載されている。

【0005】

しかし、このポリエステルに低沸点液体を含浸させるための時間は長いほど好ましいと記載され、実際には4～5時間以上含浸させたことが記載されている。このように、ポリエステル樹脂に溶剤を含浸させるには多大の時間を要し、含浸時及び予備発泡粒子製造時にポリエステル樹脂を高温で長時間加熱する必要があるため、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化が促進され、結果として、得られる予備発泡粒子の結晶化度が過度に高いものしか得ることができない。このような結晶化度の高いポリエステルの予備発泡粒子は、発泡成形に際し、型枠内にて二次発泡成形しても、予備発泡粒子同士がほとんど融着しないため、良好な発泡成形体を得ることができない。したがって、この公報には予備発泡粒子を型内に充填して二次発泡成形することについては記載されていない。

【0006】

また、本出願人は、押出發泡によって製造した発泡体を予備発泡粒子とし、この予備発泡粒子を金型に充填し、予備発泡粒を加熱發泡させると同時に發泡粒子同士を融着させて發泡成形体を製造する方法（特開平8-174590号公報）を提案した。しかしながら、上記の方法においても、粒子間に空隙のない耐熱性に優れた發泡成形体を得られるものの、粒子間の融着力が高く、かつ機械的強度に優れた發泡成形体を求める要望を十分に満足させているとは言えない場合があった。

【0007】

【發明が解決しようとする課題】

本發明者は、上記した問題点を解決するために鋭意検討した結果、結晶化ピー

ク温度が130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂粒子であって、その結晶化度を1～8%に制御した熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子は、この粒子を発泡成形することで融着率や機械的強度に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本願発明は、結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂粒子であって、その結晶化度を1～8%であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とその成形品を要旨とするものである。

【0009】

本願発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用することで、その結晶化度を1～8%に制御した熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を効率よく得ることができることに着目した発明である。上記樹脂を予備発泡樹脂粒子とする方法として、上記樹脂を一旦粒子状とした後、発泡剤を含浸させ、予備発泡することも可能であるが、押出機等での高圧熔融下、発泡剤と混合して発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡後に切断する方法が、その結晶化度を1～8%に制御した熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を最も効率よく得ることができるので好ましい。

【0010】

本発明で用いる熱可塑性ポリエステル系樹脂は、従来から使用されていた結晶化ピーク温度130℃未満である熱可塑性ポリエステル系樹脂とは異なり、結晶化ピーク温度が130～180℃である樹脂、すなわち、結晶化スピードの遅い遅結晶性熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用することに特徴がある。このような樹脂としては、樹脂中に環状化合物を含むものが好ましい例として挙げられ、具体的には、ジカルボン酸としては、ナフタレジカルボン酸、イソフタル酸等、また、ジオールとしては、ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール等が挙

げられる。これらの組合せ例としては、フタル酸とシクロヘキサンジメタノールを主成分とするポリエステル、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂を挙げることができる。

【0011】

また、本発明で用いる熱可塑性ポリエステル系樹脂には、前述の従来から知られている一般的な熱可塑性ポリエステル系樹脂である結晶化ピーク温度が130℃未満の熱可塑性ポリエステル系樹脂を混合して使用することもできる。前述の樹脂の添加に際しては、一般的な樹脂である結晶化ピーク温度が130℃未満の熱可塑性ポリエステル系樹脂を130℃以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂を混合するに際し、特に、押出機等を使用して、かつ十分に溶融混合することが必要である。この理由は、それぞれの熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機内溶融混合することによってエステル交換反応させて、アロイ化させることが容易にできるからである。このように2種類以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂をアロイ化させることによって、それぞれの結晶化ピーク温度が1つとなるようにした樹脂は最も好ましい樹脂の1つである。ただし、前記の混合樹脂は結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲内となるよう調整する必要があるので、その添加量には制限がある。

【0012】

さらに、本発明で用いる熱可塑性ポリエステル系樹脂として、結晶化ピーク温度130℃未満の熱可塑性ポリエステル系樹脂と非晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂とを押出機によって、溶融混合してなる熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用することもできる。前記の混合樹脂においては、非晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機等を使用して、かつ十分に溶融混合することが必要である。この理由は、それぞれの熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機内溶融混合することによってエステル交換反応させて、アロイ化させることが容易にできるからである。このように2種類以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂をアロイ化させることによって、それぞれの結晶化ピーク温度が1つとなるようにした樹脂は最も好ましい樹脂の1つである。ただし、前記の混合樹脂は結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲内となるよう調整する必要があるので、その添加量には制限があ



る。

【0013】

本発明の結晶化ピーク温度130℃未満である熱可塑性ポリエステル系樹脂とは、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸であり、二価アルコールとしては、エチレングリコール及びブチレングリコールであり、これらからつくられる熱可塑性ポリエステル系樹脂としてポリエリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂が挙げられる。

【0014】

本発明の非晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂とは、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、及びイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸であり、二価アルコールとしては、シクロヘキサンジメタノール、及びビスフェノールAであり、これらからつくられる熱可塑性ポリエステル系樹脂としてイーストマン社のPETGが挙げられる。

【0015】

また、本発明では熱可塑性ポリエステル系樹脂として、結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲内の樹脂を使用する必要があるのは、結晶化ピーク温度が180℃より高い場合、分子中に多量の芳香族成分例えばシクロヘキサンジメタノール等を多量に含むため、得られる成形品は脆くなりやすい。またガラス転移点も高くなるため成形の条件幅が狭くなる傾向があるため、結晶化ピーク温度は180℃以下が良い。

【0016】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の中でもっとも広く使われている結晶化ピーク温度130℃未満のポリエチレンテレフタレート樹脂を単独で用いた場合、結晶化スピードが速く、結晶化度が高くなり過ぎるので好ましくない。これは、このような高結晶化したポリエチレンテレフタレート樹脂を予備発泡粒子として発泡成形しても発泡粒子同士を強く融着させることが困難で、したがって融着率が低く、機械的強度の弱い成形品しか得られないからである。

【0017】

本発明で言う熱可塑性ポリエステル系樹脂として、回収原料を使用することが

できる。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の成分中に少量のグリセリン、ペンタエリスリトール、ピロメリット酸、トリメリット酸等のトリオール、テトラオール、トリカルボン酸、テトラカルボン酸を含んでもかまわない。

本発明の予備発泡粒子を押出發泡によって製造するに際して、使用できる押出機は特に限定はなく、通常この種の押出發泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などであり、更にはこれらを連結したタンデム型であっても良いが、充分な溶融混練能力を有する押出機が好ましい。

#### 【0018】

本発明では押出發泡法するに際して、口金としてはいろいろなものを使用することができる。例えば、円環状の口金、フラット口金、ノズル口金、更には複数のノズルが配置されたマルチノズル金型などが挙げられる。これら口金を使用して、シート状発泡体、板状発泡体、ロッド状発泡体などを作ることができる。上述の発泡体を所定の形状とするために、いろいろな方法を用いることができる。例えば、円環状の口金から押し出される場合には、マンドレル上を進行させシート状としたり、フラット口金より押し出される場合には、チルロールによりシート状とすることができ、また厚みのある板状の発泡体を得るためには、一對の金属板に密接させながら進行させ、所定の形状とすることができる。

#### 【0019】

また、発泡体の冷却方法としては、空冷、水冷や温度調整された冷却装置に接触させるなどいろいろな方法を用いることができる。本発明においては、発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、予備発泡粒子の結晶化度は1～8%にすることが必要である。好ましくは1～7%に、更に好ましくは1～6%とすることが望ましい。予備発泡粒子の結晶化度が8%を超えると、加熱膨張させ発泡成形する際に二次発泡力が弱くなるとともに、予備発泡粒子同士の融着力が弱いために、機械的強度の弱い発泡成形体となってしまう。また結晶化度が1%より低くなると、ノズル金型を用いて予備発泡粒子をつくる際に予備発泡粒子同士が合着しやすく好ましくない。

#### 【0020】

このようにして製造した各種形状の発泡体を適宜切断して円柱状、角状、チッ

ブ状などとして使用する。切断の方法や時期については特に限定されるものではなく、いろいろな方法を用いることができる。例えば、ノズルより押し出された発泡体は、発泡完了前もしくは発泡完了後水槽の中に通され、冷却された後、ペレタイザーなどにより所定の形状、大きさに切断し、予備発泡粒子とすることができる。また、口金から押し出され、発泡完了前もしくは発泡完了後すぐさま切断し、予備発泡粒子とすることもできる。また、シート状に押し出されたものは、一旦巻き取り機などによりロール状として保管した後、粉碎機や切断機にて切断され予備発泡粒子とすることができる。大きさとしては、平均粒子径で0.5～5mm程度が好ましい。

#### 【0021】

また、予備発泡粒子として、押し出した熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡シートを容器状あるいはフラット板等に成形し、食品容器、包装容器、仕切材等を使用した後、それらの成形品を回収し、切断または粉碎することによって一旦使用の済んだ成形品を予備発泡粒子として用いることができる。使用済みの成形品をこのように再利用することにより、プラスチック資源を有効に活用することができる。

#### 【0022】

本発明では、結晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂は加熱により結晶化度が上昇するため、結晶化スピードが速いと、予備発泡粒子が膨張し融着が始まる前に結晶化度が高くなり、結果として融着力の不足した成形体しか得られなくなるため、結晶化度だけでなく結晶化スピードについても制御する必要がある。熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化スピードは発泡粒を示差走査熱量計(DSC)を使用し、JIS K7121に準じた方法で結晶化ピーク温度測定することにより調べることができる。具体的には結晶化ピーク温度が高いほど結晶化を促進させるのに多量の熱を必要とする。いいかえると結晶化ピーク温度が高いほど結晶化スピードが遅いと言える。本発明における結晶化ピーク温度は130～180℃、好ましくは132～175℃、更に好ましくは135～170℃とする必要がある。

#### 【0023】

また、本発明における熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子の好ましい見掛け密度は $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.04 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ である。

そして、本発明における上記予備発泡粒子を用いて型内発泡成形して得られた成形品も上記とほぼ等しい密度のものであった。

【0024】

本発明での結晶化度、結晶化ピーク温度は示差走査熱量計（DSC）を使用し、JIS K-7121に準じて測定する。例えば、熱可塑性ポリエステル系樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とする場合には、測定試料を容器に充填し、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温を行い、結晶化ピーク温度と冷結晶化熱量と融解熱量を測定する。結晶化ピーク温度とは、昇温時に結晶化が起こる時のピーク温度であり、この温度が低いほど結晶化の進行が速いことを意味する。熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化度は次式によって求めることができる。

$$\text{結晶化度 (\%)} = (\text{モル当たりの融解熱量} - \text{モル当たりの冷結晶化熱量}) \times 100 / (\text{完全結晶熱可塑性ポリエステルのモル当たりの融解熱量})$$

ここで、完全結晶ポリエチレンテレフタレートのモル当たりの融解熱量は、高分子データハンドブック（培風館発行）によれば、 $26.9 \text{ kJ}$ とされているのでこれを使用することとする。

【0025】

本発明において得られた予備発泡粒子を成形する方法としては、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し、さらに加熱媒体としてスチームを導入して成形する方法が好ましい。

このときの加熱媒体として、スチーム以外にも熱風やオイルなどを使用することができ、効率的に成形を行う上ではスチームが有効である。成形した後は冷却され金型から取り出されて成形品となる。

【0026】

スチームで成形する場合、予備発泡粒子を金型充填した後、先ず低圧（例え

ば  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  : 以下すべてゲージ圧) で一定時間スチームを金型内へ吹き込み、粒子間のエアを外部へ排出する。その後、昇圧して予備発泡粒子を更に二次発泡させて融着せしめ成形品とするのが一般的な方法である。

また、金型内で予備発泡粒子を成形する前に予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した後、直ちに予備発泡粒子を圧入したガスの雰囲気下に保持することで、金型での成形時に予備発泡粒子の膨張力をより大きくした良好な成形品を得ることもできる。

#### 【0027】

本発明で得られる成形品は、請求項5に記載したように、予備発泡粒子を型内発泡成形して得た最大曲げ強度時のたわみ量が  $2 \sim 25 \text{ mm}$  である。従って、強度特性に優れ、曲げ試験時における最大曲げ強度時のたわみ量が大きく、融着率が高いことを特徴とする。一般的なポリスチレン系樹脂発泡成形品（例えば緩衝材、通函、工業用資材、建材）の最大曲げ強度時のたわみ量は  $2 \text{ mm}$  以上であれば融着性が良好であるとされており、熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形品についても同様である。成形品の融着率についても、ポリスチレン系樹脂発泡成形品の融着率の基準をそのまま用いることができ、 $40\%$  以上であることが要求されている。

#### 【0028】

本発明では請求項6に記載したように、請求項1～4の何れかに記載の予備発泡粒子を型内発泡成形して得た融着率  $40\%$  以上であることを特徴としており、より好ましくは  $50\%$ 、更に好ましくは  $60\%$  以上であれば格別に優れた融着性を示すといえる。また、成形品の結晶化度は  $15\%$  以上とすることが好ましく、さらには  $20\%$  以上とすることが好ましい。

#### 【0029】

本発明の予備発泡粒子には、いろいろな添加剤を混合してあっても良い。例えば、気泡調整剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤などが挙げられる。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融特性を改良するために、グリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、無水ピロメリット酸のような酸二無水物、炭酸ナトリウムのような周期律表 a、a 族の金属化合物などを単体もしくは混合して加えること

ができる。特に、エポキシ化合物、酸二無水物、周期律表 a、a 族の金属化合物のような熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融特性を改良する改質剤はその発泡性を改善するだけでなく、得られた発泡体の独立気泡率を高くするため、予備発泡粒子の膨張力を大きくできるので有効である。

#### 【0030】

本発明で使用する発泡剤としては、大別すると、熱可塑性ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物や、加熱すると熱可塑性ポリエステル系樹脂内で気化する液体や、加圧下で熱可塑性ポリエステル系樹脂に溶解させ得る不活性な気体などに分けられるが、この発明では何れをも用いることができる。固体化合物は、例えばアゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルカボンアミド、重炭酸ナトリウムなどである。気化する液体は、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素、塩化メチル、フレオン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素である。不活性な気体は例えば二酸化炭素、窒素などである。これらの中でも金型から発泡剤を含んだ溶融樹脂が放出され、発泡する瞬間に溶融樹脂の熱を奪う発泡剤、例えば飽和脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素は溶融した熱可塑性ポリエステル系樹脂を冷却する効果があるため、結晶化度を低く抑える効果があり好ましい。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、実施例と比較例とを挙げて、この発明の優れている点を具体的に説明する。また、最大曲げ強度時のたわみ量及び融着率は以下のようにして測定した。

（最大曲げ強度時のたわみ量の測定条件）

##### 【表 1】

試験装置：テンシロン万能試験機

試験片：50 mm 幅×100 mm 長さ×1.3 厚み mm

試験速度：50 mm/分

先端治具：加圧くさび 3.2 R

支持台：3.2 R

スパン間距離：50 mm

(融着率の測定条件)

成形品を試料片として折り曲げ、厚さ方向に破断させ、この破断した断面の全粒子個数に対して材料破壊している発泡粒子の個数を百分率にして示す。

【0032】

【実施例 1】

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、よのペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット（結晶化ピーク温度 122.2℃）75重量部、とイソフタル酸成分を含有し、ポリエチレンテレフタレート樹脂に比べ結晶化スピードが遅い熱可塑性ポリエステル系樹脂としてユニチカ社製のMA-1344（結晶化ピーク温度 170.6℃）25重量部、無水ピロメリット酸0.3重量部、炭酸ソーダ0.03重量部を口径が65 mm、L/Dが35の押出機に入れ、スクリー一回転数 50 rpm、バレル温度 270-290℃でよく混合し、バレルの途中から発泡剤としてブタンを混合物に対し1重量%の割合で圧入した。押出機先端に取り付けられた金型はスリット幅が0.4 mm、内径が60 mmのサーキュラ金型を用いた。金型から押し出された熱可塑性ポリエステル系樹脂は、発泡すると同時に冷却用マンドレル上を進行して、発泡体の内面がマンドレルに接触させて急冷した。また外面はエアーリングより発泡体表面にエアーを吹きかけることで冷却した。マンドレルは、内部に20℃の冷却水を通水した。

【0033】

発泡した熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは、マンドレルを通過後、円筒状であったものが切り開かれて、平坦なシートとして巻取られた。得られた発泡シートは、密度が0.2 g/cm<sup>3</sup>、厚みが1.0 mmであった。得られた熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡シートを切断機にて約5 mm×3 mm×1 mmのチップ状に切断し予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の結晶化度は3.6%で結晶化ピーク温度は135.2℃であった。

【0034】

実施例 1 で得られた予備発泡粒子を好ましくは密閉容器に入れ炭酸ガスを10 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧入した後、そのままの状態です予備発泡粒子4時間保持し

た。その後密閉容器から予備発泡粒子を取り出し、 $300\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の金型に充填し型締めした後、蒸気圧力が $0.7\text{ kg/cm}^2$ で45秒、 $1.0\text{ kg/cm}^2$ で45秒加熱膨張させた。こうしてサイズが $300\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の粒子間に空隙が見られない良好なPET発泡成形品を得た。得られた発泡成形品の密度は $0.12\text{ g/cm}^3$ であった。この成形品の曲げ物性を測定した結果曲げ強度は $1.15\text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は $2.73\text{ mm}$ であった。また成形品の融着率は62%で良好な融着性を示した。

【0035】

## 【実施例2】

熱可塑性ポリエステル系樹脂として結晶化スピードが遅い熱可塑性ポリエステル系樹脂としてユニチカ社製のMA-1344（結晶化ピーク温度 $170.6^\circ\text{C}$ ）を100重量部とした以外は実施例1と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の結晶化度は2.6%で結晶化ピーク温度は $154.3^\circ\text{C}$ であった。

【0036】

得られた予備発泡粒子を実施例1と同じ方法で成形品に成形した。得られた成形品は粒子間に空隙が見られない良好な成形品であり、その密度は $0.12\text{ g/cm}^3$ であった。この成形品の曲げ物性を測定した結果、曲げ強度は $1.19\text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は $10.6\text{ mm}$ であった。また成形品の融着率は92%で良好な融着性を示した。

【0037】

## 【実施例3】

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、ペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット（結晶化ピーク温度 $122.2^\circ\text{C}$ ）85重量部とイーストマンケミカル社製の非晶性ポリエステル樹脂として、イーストマンケミカル社製のPETG 6763（非晶性）15重量部とした以外は、実施例1と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の結晶化度は4.6%で結晶化ピーク温度は $136.7^\circ\text{C}$ であった。

【0038】



得られた予備発泡粒子を実施例 1 と同じ方法で成形体に成形した得られた成形品は粒子間に空隙が見られない良好な成形品であり、その密度は  $0.12 \text{ g/cm}^3$  であった。この成形品の曲げ物性を測定した結果、曲げ強度は  $1.02 \text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は  $3.42 \text{ mm}$  であった。また曲げ試験において破断した成形品の破断面を見たところ融着力が強いため、融着力が弱い場合のように粒子同士が分離したりする粒子相互間に関係なく粒子自体が破断していた。また成形品の融着率は  $68\%$  で良好な融着性を示した。

## 【0039】

## 【実施例 4】

実施例 2 と同じ方法でつくった発泡シート（密度が  $0.2 \text{ g/cm}^3$ 、厚みが  $1.0 \text{ mm}$ ）を熱板成形機により食品容器に成形した。このときの成形条件は熱板の温度が  $120^\circ\text{C}$  で加熱時間は 4 秒、成形金型の温度が  $25^\circ\text{C}$  で成形時間は 6 秒だった。また容器の形状は幅  $120 \text{ mm}$ 、長さ  $150 \text{ mm}$  で深さは  $25 \text{ mm}$  であった。この成形品を使用済みのものと想定し、切断機にて約  $5 \times 3 \text{ mm}$  のチップ状に切断し、予備発泡粒子をつくった。

## 【0040】

得られた予備発泡粒子の結晶化度は  $2.9\%$  で結晶化ピーク温度は  $154.5^\circ\text{C}$  であった。この予備発泡粒子を用い、実施例 1 と同じ方法で成形体に成形した得られた成形品は粒子間に空隙が見られない良好な成形品であり、その密度は  $0.08 \text{ g/cm}^3$  であった。この成形品の曲げ物性を測定した結果、曲げ強度は  $1.00 \text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は  $8.6 \text{ mm}$  であった。また成形品の融着率は  $90\%$  で良好な融着性を示した。

## 【0041】

## 【比較例 1】

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、ペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット 100 重量部（結晶化ピーク温度  $122.2^\circ\text{C}$ ）とした以外は実施例 1 と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の結晶化度は  $9.6\%$  で結晶化ピーク温度は  $126.8^\circ\text{C}$  であった。

## 【0042】

得られた予備発泡粒子を実施例 1 と同じ方法で成形体に成形した。その成形品の密度は  $0.12 \text{ g/cm}^3$  であった。またこの成形体の曲げ物性を測定した結果、曲げ強度は  $0.61 \text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は  $1.37 \text{ mm}$  であった。また成形品の融着率は  $33\%$  で十分な融着性は得られなかった。

【0043】

【比較例 2】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としてイーストマンケミカル社製の非晶性 PET 樹脂 (PETG 6763) 100 重量部とし、押出機の温度を  $200 \sim 265^\circ\text{C}$  とした以外は実施例 1 と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の結晶化度は  $0\%$  で結晶化ピーク温度はなかった。

【0044】

得られた予備発泡粒子を実施例 1 と同じ方法で成形体に成形した。その成形品の密度は  $0.13 \text{ g/cm}^3$  であった。またこの成形体の曲げ物性を測定した結果、曲げ強度は  $1.38 \text{ MPa}$ 、最大点たわみ量は  $1.92 \text{ mm}$  であった。また成形品の融着率は  $90\%$  だった。

【0045】

【発明の効果】

本発明にて得られた熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は発泡融着性に優れており、当該発泡粒子を用いて型内発泡成形した成形品としては、粒子間に空隙がなく高い融着率による良好な融着性を示し、機械的強度に優れたものが提供できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】融着率や機械的強度を向上させた熱可塑性ポリエステル系樹脂成形品とこのような成形品を得るための熱可塑性ポリエステルの予備発泡粒子を得ること。

【解決手段】結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲にある熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させた熱可塑性ポリエステル系樹脂粒子であって、その結晶化度が1～8%であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と、予備発泡粒子を型内発泡成形して得た最大曲げ強度時のたわみ量が2～25mmで融着率40%である熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形品。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002440

【住所又は居所】 大阪市北区西天満二丁目4番4号

【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100075155

【住所又は居所】 大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公  
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【住所又は居所】 大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公  
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【住所又は居所】 大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公  
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】 川崎 実夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002440]

1. 変更年月日 1995年 8月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪市北区西天満二丁目4番4号  
氏 名 積水化成品工業株式会社

